

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-805

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/32		8516-4G		
B 0 1 J 19/00	K	6345-4G		
C 0 1 B 33/12	C	6971-4G		
C 0 3 B 8/02		6971-4G		
C 0 3 C 17/25	A	7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-148611	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年(1991)6月20日	(72) 発明者	星野 寿美夫 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電 気工業株式会社横浜製作所内
		(72) 発明者	伊藤 真澄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電 気工業株式会社横浜製作所内
		(74) 代理人	弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ソルゲル法による薄膜の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明はソルゲル法による薄膜の作製方法に関する。

【構成】 本発明は、金属アルコキシドに、水、アルコール、酸を加えることにより得られる加水分解溶液を基板上に付着せしめて薄膜を作成する方法において、予め-150℃～10℃の温度範囲に冷却しておいた加水分解溶液を、該加水分解溶液の温度と同じ温度またはより低温に保持した基板上に付着せしめることを特徴とし、従来より厚い膜を均一に得ることができる。上記加水分解溶液中に機械的、化学的、電磁氣的を機能を有する物質を添加しておくことにより薄膜中に大量添加できるので、機能性を有するコーティング膜の製造に利用して非常に有利である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属アルコキシドに、水、アルコール、酸を加えることにより得られる加水分解溶液を基板上に付着せしめて薄膜を作製する方法において、予め-150℃～10℃の温度範囲に冷却しておいた加水分解溶液を、該加水分解溶液の温度と同じ温度またはより低温に保持した基板上に付着せしめることを特徴とする薄膜の作製方法。

【請求項2】 上記金属アルコキシドがシリコン、ボロン、チタン、ゲルマニウム又はアルミニウムのアルコキシドから選ばれる1以上であることを特徴とする請求項1記載の薄膜の作製方法。

【請求項3】 上記加水分解溶液がレーザー発振作用を示す希土類元素を不純物として含むことを特徴とする請求項1記載の薄膜の作製方法。

【請求項4】 上記加水分解溶液に非線形光学効果を示す有機物質または半導体微粒子を含むことを特徴とする請求項1記載の薄膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はゾルゲル法により薄膜を作製する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ゾルゲル法は、金属アルコキシドを、水、アルコール等を加えた溶液（以下、加水分解溶液という）中で加水分解・重縮合反応を進ませて、多孔質体として固化させ、これを加熱することによりガラス体を得る方法である。このゾルゲル法では、溶液状態を経由するため、溶液を使って広い基板全体にわたって均一なコーティングを比較的容易に行うことができ、機械的、化学的保護、光学特性などの新しい機能を持つ膜のコーティング法として有用である。

【0003】 ゾルゲル法の一般的方法としては、例えば「窯業協会誌、90、(6) p. 328～332 (1952年)」に示されているように、エチルシリケート、チタンイソプロポキシドとエタノール、水、触媒としてHClを加えて攪拌し、加水分解溶液（コーティング液）を調製する。コーティングを施す基板をこの溶液に浸漬し、一定速度で引き上げることにより該基板表面に膜を形成させ、乾燥、加熱工程を経てガラス膜を作製するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来、この種のゾルゲル法では、膜厚0.1μm～0.3μmの透明均一なコーティング膜が得られているが、膜厚をこれ以上厚くすることを試みると、クラックの発生、白いくもり、基板からの剥離等の欠陥が生じていた。膜厚を厚くするために、増粘剤としてグリセリン、エチルエーテルを加える方法も知られているが、この方法でもせいぜい0.5μmまでが限界である。本発明は、ゾルゲル法により、従

来よりも厚膜で、膜厚の制御性がよく、均一なコーティング膜を形成可能とする新規な方法を提供することを課題としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を達成できる方法を種々検討の結果、本発明者等は加水分解溶液を冷却した状態で基板にコーティングすることが非常に有効であることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は金属アルコキシドに、水、アルコール、酸を加えることにより得られる加水分解溶液を基板上に付着せしめて薄膜を作製する方法において、予め-150℃～10℃の温度範囲に冷却しておいた加水分解溶液を、該加水分解溶液の温度と同じ温度またはより低温に保持した基板上に付着せしめることを特徴とする薄膜の作製方法を提供するのである。本発明において、上記金属アルコキシドとしては、シリコン、ボロン、チタン、ゲルマニウム又はアルミニウムのアルコキシドから選ばれる1以上であることが特に好ましい。また、本発明において上記加水分解溶液がレーザー発振作用を示す例えばEr、Ndなどの希土類元素を不純物として含むものであってもよい。更に本発明において、上記加水分解溶液が非線形光学効果を示す例えばp-NA、MNAなどの有機物質または例えばCdS、CuCl、PbSなどの半導体微粒子を含むものであってもよい。

【0006】

【作用】 本発明者等は、従来法では膜を厚くできない原因を次のように考えた。すなわち、膜を基板に付着せしめる方法として、回転中の基板に加水分解溶液を滴下するスピンコーティング法と、加水分解溶液中に基板を浸して一定速度で引き上げるディッピング法とがあるが、いずれの方法においても、加水分解溶液の粘度が大きいほど厚い膜をコーティングすることができる。そのために、加水分解溶液に有機高分子など増粘剤を加える方法が用いられてきたが、この方法ではコーティング後、加熱する際に、有機高分子が分解して膜内部から蒸発するために、膜の収縮が大きくなり、膜にクラックが入りやすい。

【0007】 そこで、本発明者等は増粘剤の添加なく粘度を上げ得る方法を検討の結果、基板に付着させる際の加水分解溶液温度を-150℃～10℃にしておくことで、問題が解決することを見いだしたものである。しかも、本発明によれば、加熱時の収縮が抑えられるために、クラックが入ることもない。また、冷却させる温度を種々に変化させることで、加水分解溶液の粘度を調整できるので、膜厚の制御性も良好である。

【0008】 本発明に用いる加水分解溶液は、金属アルコキシド、水、アルコールおよび触媒としての塩酸、硝酸などの酸より調製する。金属アルコキシドとしては、例えばシリコン、ボロン、チタン、ゲルマニウム又はアルミニウムのメトキシド、エトキシド又はプロポキシド

から選ばれる1以上を好ましいものとして挙げる事ができるがこれに限定されるところはなく、各種の金属のアルコキシドを用いることができる。アルコールとしては、例えばエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール等を挙げる事ができるが、これらに限定されるものではない。さらに、加水分解反応を促進する触媒としての酸、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等を用いることが好ましい。金属アルコキシドに対して水はモル比で2~5倍程度、アルコールは5~20倍程度、触媒としての酸はpH1~6程度となるよう予め水に加えておくのが一般的である。また、希土類元素や非線形物質等を添加する場合は、加水分解溶液調製時に予め加えておくのが一般的である。

【0009】前記のように基板に付着する際の加水分解溶液の温度が-150℃~10℃であるように、予め冷却しておくが、公知の冷却手段によればよい。-150℃より低温では粘度が大きくなりすぎて均一にコーティングすることができない。また、10℃を越えると粘度が減少して厚い膜を形成することができなくなる。冷却温度を調節することにより加水分解溶液の粘度を調整できるので、設定値の膜厚を容易に得ることができる。基板の温度は加水分解溶液の温度と同じかより低くしておく。基板の温度が加水分解溶液の温度より高い場合には、加水分解溶液を基板に接触させた際に該溶液の温度が上昇して、粘度が減少するために厚い膜を作成することが困難となるからである。

【0010】本発明に用いる基板の材質としては、特に限定されるところはなく、ガラスの他に例えば金属あるいはプラスチック等も用いることができる。加水分解溶液を基板上に付着する手段としては、この種の技術分野で通常行われるいずれの手法によってもよいが、例えばスピコート法、ディップコーティング法等を挙げることができる。基板上に付着させた後は、公知の技術により乾燥、固化させて、膜を得る。具体的条件の例は下記の実施例に示す。

【0011】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

シリコンエトキシド50ml、エタノール50ml、0.01N塩酸20mlをビーカーに入れ、約30分間攪拌して加水分解溶液を得た。この加水分解溶液を-50℃に冷却し、同じく-50℃に冷却した石英基板上にスピコートすることで膜を形成した。次にこの膜を100℃で48時間保った後、徐々に1000℃まで昇温した。得られたガラス膜は厚さ1.2μmで透明均質であることを確認した。

【0012】実施例2

実施例1の加水分解溶液を-100℃に冷却し、同じく-100℃に冷却した石英基板上にスピコートすることで膜を形成し、この膜を100℃で48時間保った後、徐々に1000℃まで昇温したところ、厚さ1.8μmで、透明均質な膜であることを確認した。

【0013】実施例3

実施例1の加水分解溶液を-100℃に冷却し、同じく-100℃に冷却した石英基板を加水分解溶液中に浸し、毎分100mmの速度で引き上げてコーティングした(ディップコート)。この膜を実施例1と同様に熱処理したところ、厚さ2.0μmで透明均質な膜が得られた。

【0014】実施例4

シリコンエトキシド50ml、エタノール50ml、チタンイソプロポキシド1ml、0.01N塩酸20mlをビーカーに入れ、約30分間攪拌して加水分解溶液を得た。この加水分解溶液を-50℃に冷却し、同じく-50℃に冷却した石英基板上にスピコートすることにより膜を形成した。その後実施例1と同様に熱処理したところ、実施例1と同様に1.2μmの均一な膜が得られ、2種類の金属アルコキシドを混合しても同様に均質な膜が得られることがわかった。

【0015】実施例5

シリコンエトキシド50ml、エタノール50ml、0.01N塩酸20ml、塩化エルビウム80mgをビーカーに入れ、30分間攪拌することにより加水分解溶液を得た。この加水分解溶液を-50℃に冷却し、同じく-50℃に冷却した石英基板上にスピコートすることにより膜を得た。その後実施例1と同様に熱処理したところ、実施例1と同様に1.2μmの均質な膜が得られ、添加物を加えても均質な膜が得られることがわかった。この例では塩化エルビウムの場合を示したが、非線形効果を示す有機物質又は半導体微粒子を添加しても同様に均質な膜が得られる。

【0016】比較例1

実施例1の加水分解溶液を温度-180℃に冷却し、やはり温度-180℃に冷却した石英基板上にスピコートして膜を作成したが、膜表面に凹凸ができて均一な膜は作製できなかった。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように本発明はゾルゲル法による膜形成において、従来法では不可能であった厚い膜の作成を容易に可能とした。本発明は、機械的、化学的、電磁気的な機能を有するコーティング膜の製造に利用すると非常に有利である。

(4)

特開平5-805

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁸

C 0 3 C 17/25

識別記号

片内整理番号

Z 7003-4G

F I

技術表示箇所

United States Patent [19]

Hoshino et al.

US005368887A

[11] Patent Number: 5,368,887

[45] Date of Patent: Nov. 29, 1994

[54] PROCESS FOR PRODUCING THIN GLASS FILM BY SOL-GEL METHOD

[75] Inventors: Sumio Hoshino; Masumi Ito; Hiroo Kanamori, all of Yokohama, Japan

[73] Assignee: Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka, Japan

[21] Appl. No.: 51,285

[22] Filed: Apr. 23, 1993

Related U.S. Application Data

[63] Continuation of Ser. No. 781,848, Oct. 24, 1991, abandoned.

[30] Foreign Application Priority Data

Oct. 25, 1990 [JP]	Japan	2-285882
Jun. 20, 1991 [JP]	Japan	3-148610
Jun. 20, 1991 [JP]	Japan	3-148611

[51] Int. Cl.⁵ B05D 3/02

[52] U.S. Cl. 427/226; 427/340; 427/376.2; 427/377

[58] Field of Search 427/344, 397.7, 387, 427/226, 340, 376.2, 376.4, 377; 423/338; 65/60.52, 901; 501/12

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

Re. 32,107	4/1986	January	501/11
4,397,666	8/1983	Mishima et al.	65/901
4,614,673	9/1986	Bendig	427/427
4,636,440	1/1987	Jada	428/446
4,652,467	3/1987	Brinker et al.	427/162
4,680,048	7/1987	Metoki et al.	501/12
4,767,433	8/1988	Iura et al.	501/12
4,842,888	6/1989	Haluska et al.	427/397.7

4,847,162	7/1989	Haluska et al.	427/123
4,898,691	2/1990	Borzo et al.	252/582
4,937,208	6/1990	Yamamoto	501/12
4,948,843	8/1990	Roberts et al.	525/342
4,957,725	9/1990	Potember et al.	501/12
4,988,800	1/1991	Greco et al.	502/171
4,994,218	2/1991	Tokumoto et al.	501/12
5,019,146	5/1991	Hara	501/12
5,049,338	9/1991	Varaprasod et al.	264/183
5,112,676	5/1992	Cot et al.	427/126.2
5,116,637	5/1992	Baney et al.	427/226
5,262,201	11/1993	Chandra et al.	427/376.2

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0287093	10/1988	European Pat. Off.	
0310308	4/1989	European Pat. Off.	
60-27615	2/1985	Japan	427/344
60-54929	3/1985	Japan	501/12
61-26525	2/1986	Japan	427/344
61-40825	2/1986	Japan	501/12
61-97137	5/1986	Japan	65/901

OTHER PUBLICATIONS

Chemical Abstracts, vol. 103, No. 2, Jul. 1985, Columbus, Ohio., abstract No. 10353B, pp. 259-260.

Primary Examiner—Terry J. Owens

Attorney, Agent, or Firm—Cushman, Darby & Cushman

[57] ABSTRACT

A thin glass film is formed on a substrate using a sol-gel method by applying to the substrate a hydrolyzable solution which contains a metal alkoxide, water, an alcohol and an acid, contacting the applied solution with an atmosphere containing ammonia and an alcohol to polycondensate the metal alkoxide, and heating to form the thin glass film.

10 Claims, No Drawings

PROCESS FOR PRODUCING THIN GLASS FILM BY SOL-GEL METHOD

This is a continuation of application Ser. No. 0 5
7/781,848, filed on Oct. 24, 1991, now abandoned.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to an improved process 10
for producing a thin glass film by a sol-gel method.

2. Description of the Related Art

A sol-gel method comprises hydrolyzing and poly-
condensating a metal alkoxide in a solution containing 15
the metal alkoxide, water and an alcohol (hereinafter
referred to as "hydrolyzable solution") to form a porous
solid material and heating the porous material to pro-
duce a glass material. Since the sol-gel method produces
the glass through the hydrolyzable solution, it is easy to
uniformly coat a wide substrate with the glass. Then, 20
the sol-gel method is a promising method for coating
the substrate with a glass film having a new function of
mechanical properties, chemical protection and optical
properties.

As described in, for example, "YOGYO KYOKAI-
SHI" (Ceramic Society Journal), 90(6), 328-332 (1952),
a general procedure of the sol-gel method comprises 25
mixing ethyl silicate, titanium isopropoxide, ethanol,
water and HCl as a catalyst to prepare a hydrolyzable
solution (a coating liquid), dipping a substrate in the
hydrolyzable solution, lifting up the substrate at a con-
stant rate to form a film of the hydrolyzable solution on
the substrate and drying and heating the film to obtain 30
a glass film.

Hitherto, the sol-gel method can produce a transpar-
ent uniform coating film having a thickness of 0.1 to 0.3
 μm . However, though it is tried to produce a glass film
having a thickness larger than 0.3 μm , the glass film
tends to have various defects such as cracks, white 35
turbidity, and peeling from the substrate. To increase
the film thickness, it is known to add glycerin or ethyl
ether as a thickener. By the addition of the thickner, the
maximum film thickness reaches about 0.5 μm .

SUMMARY OF THE INVENTION

One object of the present invention is to provide a
process for producing a thin glass film having a large
film thickness by a sol-gel method.

Another object of the present invention is to provide 50
a process for producing a uniform thin glass film by a
sol-gel method by which a film thickness is well con-
trolled.

According to the present invention, there is provided
a process for producing a thin glass film comprising 55
applying a hydrolyzable solution which contains a
metal alkoxide, water, an alcohol and an acid, contact-
ing said applied solution to an atmosphere selected from
the group consisting of ammonia and a mixture of am-
monia and an alcohol to polycondensate said metal 60
alkoxide and heating it to form a thin glass film.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

By the conventional sol-gel method, the coated film 65
shrinks and solidifies during heating. In this step, if the
polycondensation has not been sufficiently proceeded,
the film cannot stand against a stress caused by shrink-

age, in particular when the film thickness is large, and
then the film tends to be cracked.

According to the present invention, since the poly-
condensation may be accelerated by contact to ammo-
nia, the film can stand against the stress caused by
shrinkage even in case of the thick film, and the trans-
parent uniform glass film is obtained. Probably, ammo-
nia may act as a catalyst of the polycondensation of the
metal alkoxide, and its amount can be a catalytic
amount.

In the hydrolyzable solution to be used in the process
of the present invention, contents of the alcohol and
water should be low. A molar ratio of the alcohol to the
metal alkoxide is from 0.5:1 to 5:1, preferably from 1:1
to 4:1. A molar ratio of water to the metal alkoxide is
from 1:1 to 10:1, preferably from 2:1 to 5:1.

As the metal alkoxide, any of the conventionally used
alkoxides may be used. Preferred examples are methox-
ide, ethoxide and propoxide of silicon, titanium, germa-
nium, aluminum and boron.

Also, as the alcohol, any of the conventionally used
ones may be used. Examples are methanol, ethanol,
isopropanol, butanol and the like.

The acid contained in the hydrolyzable solution ac-
celerates the hydrolysis of the metal alkoxide. Specific
examples of the acid are hydrochloric acid, sulfuric
acid, nitric acid, phosphoric acid, etc.

The acid is used in an amount such as to adjust pH of
the solution to, for example, 1 (one) to 6. 30

The hydrolyzable solution may contain a surfactant
(e.g. higher alcohols such as polyethylene glycol) so as
to improve adhesion of the solution to the substrate and
to stably form the thin glass film.

To the hydrolyzable solution, a rare earth element or
its compound, or an optical non-linear material may be
added. 35

Examples of the rare earth metal or its compound are
Er, Nd or their salts. By the addition of these elements
or compounds, the formed glass film can be used to
generate a laser beam. 40

Examples of the optically non-linear material are
organic materials such as p-nitroaniline (p-NA) and
2-methyl-4-nitroaniline (MNA), or semiconductive par-
ticles such as CdS, CuCl, PbS and the like. By the addi-
tion of the optical non-linear material, the formed glass
film has the optical non-linearity. 45

In the process of the present invention, the hydrolyz-
able solution applied on the substrate is subjected to the
polycondensation reaction while contacting it to the
atmosphere comprising ammonia and optionally an
alcohol (e.g. methanol, ethanol, isopropanol, etc.).
Though a temperature and pressure may be room tem-
perature and atmospheric pressure, higher temperature
and higher pressure will be more effective. When the
polycondensation is carried out at an elevated tempera-
ture, the reaction is accelerated so that the film can
stand against the stress caused by shrinkage. However,
a temperature higher than 300° C. will evaporate the
solvent vigorously, so that the film shrinks before the
polycondensation proceeds sufficiently and is cracked.

The higher pressure also effectively accelerates the
polycondensation and prevents the evaporation of the
solvent. Up to 5 Atm., the effect increases, but at higher
pressure, the increase of the effect is not remarkable. In
addition, the too high pressure makes an apparatus large
and complicated.

Then, the polycondensation is preferably carried out at a temperature from room temperature to 300° C. under pressure from atmospheric pressure to 5 Atm.

Other steps of the process of the present invention can be carried out under the same conditions as those in the conventional sol-gel method.

For example, the hydrolyzable solution may be applied to the substrate by dip coating or spin coating.

The substrate may be any one of the conventionally used materials, for example, glass, metals or plastics.

In the dip coating, the substrate is dipped in the hydrolyzable solution and lifted up gradually to form a thin film of the hydrolyzable solution on the substrate surface. In the spin coating, the substrate is set in a sample holder which can be rotated at a high speed and the hydrolyzable solution is dropped on the substrate rotating at 500 to 5000 rpm to form a uniform thin film of the hydrolyzable solution on the substrate surface.

Preferably, a viscosity of the hydrolyzable solution is increased before the application onto the substrate.

In one preferred embodiment, the hydrolyzable solution is aged to adjust its viscosity at room temperature in a range from 0.1 to 10 poises. By the increase of the viscosity of the hydrolyzable solution, it is easy to control a film thickness of the hydrolyzable solution on the substrate. When the viscosity is less than 0.1 poise, the film thickness cannot be increased. When the viscosity is larger than 10 poises, the film surface has unevenness and the finally formed glass film is not uniform. The viscosity can be changed by changing the aging time.

In another preferred embodiment, the hydrolyzable solution is cooled to a temperature of -150° C. to +10° C. and then applied on the substrate which is cooled to the same temperature as the hydrolyzable solution or lower.

When the cooling temperature is lower than -150° C., the viscosity becomes too large to form a uniform film. When the substrate temperature is higher than the cooled hydrolyzable solution, the temperature of the applied solution is raised and the viscosity is decreased.

In a further preferred embodiment, the hydrolyzable solution is subjected to reduced pressure, for example, from 10 to 500 Torr. to evaporate volatile components such as the alcohol.

By the increase of the viscosity of the hydrolyzable solution, the film thickness of the hydrolyzable solution applied on the substrate can be increased. Thereby, the cracking of the formed film due to shrinkage can be prevented during the subsequent heating of the film.

PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

The present invention will be illustrated by the following Examples, which do not limit the scope of the present invention.

EXAMPLE 1

In a beaker, silicon ethoxide (50 ml), ethanol (20 ml), water (20 ml), 12N hydrochloric acid (0.6 ml) and polyethylene glycol (4 g) were charged and stirred for about 30 minutes to obtain a hydrolyzable solution, which was aged at room temperature for 24 hours.

As a substrate, a soda lime silica glass plate (a width of 40 mm, a length of 50 mm and a thickness of 1 mm) was cleaned with acetone. Then, on the substrate, the aged hydrolyzable solution was spin coated. Before the coating, the hydrolyzable solution had a viscosity of 4 poises.

Then, the substrate carrying the film of the hydrolyzable solution was kept in an atmosphere of a mixture of ammonia and ethanol (a volume ratio of 1:1) at 60° C. for about one hour, and then dried at 100° C. in air for 24 hours followed by heating at 500° C. in air to obtain a solidified transparent glass film having a thickness of 1.7 μ m.

EXAMPLE 2

In the same manner as in Example 1 except that the hydrolyzable solution was cooled to -50° C. or -100° C. and the substrate was cooled to -50° C. or -100° C., the hydrolyzable solution was spin coated on the substrate, dried and heated to obtain a transparent glass thin film having a thickness of 1.2 μ m.

Comparative Example 1

In the same manner as in Example 2 except that the hydrolyzable solution and the substrate were both cooled to -180° C., a glass thin film was formed but had unevenness on the film surface.

EXAMPLE 3

In a beaker, silicon ethoxide (50 ml), titanium isopropoxide (1 ml), ethanol (10 ml) and 1N hydrochloric acid (20 ml) were charged and stirred for about 30 minutes to obtain a hydrolyzable solution, which was kept under pressure of 10 Torr. for 15 minutes to concentrate the solution.

Then, in the same manner as in Example 1, the concentrated hydrolyzable solution was spin coated on the substrate, dried and heated to obtain a solidified transparent glass film having a thickness of 1.5 μ m.

EXAMPLE 4

In a beaker, silicon ethoxide (50 ml), ethanol (10 ml), 1N hydrochloric acid (20 ml) and erbium chloride (900 mg) were charged and stirred for about 30 minutes to obtain a hydrolyzable solution.

Then, a quartz substrate was dipped in the hydrolyzable solution and lifted up at a constant rate to coat the substrate with the hydrolyzable solution. The substrate having the coated hydrolyzable solution film was treated in the same manner as in Example 1 to obtain a Er-doped transparent glass film having a thickness of 1 μ m.

What is claimed is:

1. A process for producing a glass film comprising; applying a hydrolyzable solution containing a metal alkoxide, water, an alcohol and an acid to a substrate; contacting said hydrolyzable solution with an atmosphere of a mixture of ammonia and an alcohol to polycondensate said metal alkoxide; and drying and heating said hydrolyzable solution to form a glass film.
2. The process according to claim 1, wherein said hydrolyzable solution is kept standing before application to adjust its viscosity to 0.1 to 10 poises.
3. The process according to claim 1, wherein said hydrolyzable solution is cooled to a temperature of -150° C. to +10° C. and then applied on said substrate cooled to the same temperature as that of said hydrolyzable solution or lower.
4. The process according to claim 1, wherein said hydrolyzable solution is subjected to a pressure of from 10 to 500 Torr to concentrate said solution before application.

5

5. The process according to claim 1, wherein a molar ratio of said alcohol in said hydrolyzable solution to said metal alkoxide is from 0.5:1 to 5:1, and a molar ratio of water to said metal alkoxide is from 1:1 to 10:1.

6. The process according to claim 1, wherein said applied hydrolyzable solution is polycondensated at a temperature of room temperature to 300° C.

7. The process according to claim 1, wherein said applied hydrolyzable solution is polycondensated under pressure of from atmospheric pressure to 5 Atm.

6

8. The process according to claim 1, wherein said metal alkoxide is at least one selected from the group consisting of methoxide, ethoxide and propoxide of silicon, titanium, germanium, aluminum or boron.

9. The process according to claim 1, wherein said hydrolyzable solution contains at least one compound of a rare earth metal.

10. The process according to claim 1, wherein said hydrolyzable solution contains at least one optically non-linear material.

* * * * *

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65